УДК 666.1.01:66.1.031:66.040.32

ВАРКА ШИХТЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО НЕКОНДИЦИОННОГО КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

Н.С. Крашенинникова, О.В. Казьмина, И.В. Фролова

Томский политехнический университет
E-mail: kazmina@tpu.ru

Показано, что использование кварцевого песка Туганского месторождения Томской области и маршаллита Елбашенского месторождения Новосибирской области, имеющих более развитую удельную поверхность, по сравнению с кварцевым песком Ташлинского месторождения Ульяновской области, в сочетании с дефектной структурой их зерна обеспечивает повышение химической активности шихт на стадии силикато- и стеклообразования. Эффективным способом подготовки стекольных шихт с использованием некондиционных тонкодисперсных кремнеземсодержащих материалов в производстве стекла является их уплотнение.

Производство стекла относится к материало- и энергоемким технологиям, в которых широко используются природные и искусственные сырьевые материалы. Главной составной частью большинства промышленных шихт является природное кремнеземсодержащее сырье (кварцевый песок, кварцит, песчаник, жильный кварц) и синтетические щелочесодержащие материалы (кальцинированная сода, сульфат натрия, содо-поташная смесь).

В последнее время перед предприятиями стекольной промышленности все чаще встает проблема дефицита сырьевых материалов, обусловленная истощением запасов привозного кондиционного сырья, отдаленностью сырьевых баз от потребителей, недостатком внимания к вопросам, связанным с модернизацией действующих и разработкой новых месторождений.

Одним из методов решения данной проблемы является использование новых – недефицитных и недорогих сырьевых материалов, природного и техногенного происхождения, которые в ряде случаев позволяют, кроме снижения себестоимости продукции, интенсифицировать процессы стекловарения [1].

В данной работе исследовано влияние замены кварцевого песка Ташлинского месторождения, широко используемого в производстве различных видов стекол, некондиционным природным кремнеземсодержащим сырьем на процесс варки и качество стекла. Объектами исследования явились – кварцсодержащая составляющая Туганского месторождения Томской области, получаемая при обогащении циркон-ильменитовой руды, и обогащенный маршаллит Елбашенского месторождения Новосибирской области. Принципиальная возможность использования данных материалов в производстве тарного стекла была установлена авторами ранее [2, 3].

Изучение влияния природы кремнеземсодержащих сырьевых материалов на процесс варки проводили на модельных шихтах, представляющих собой трех компонентную смесь песка, соды и доломита в соотношении 60:20:20 мас. % (соответственно). Проведено три серии опытов, в которых в качестве кремнеземсодержащего компонента шихты использовали ташлинский песок, туганский песок, и маршаллит. Химический состав исследуемых сырьевых материалов приведен в табл. 1.

Таблица 1. *Химический состав кремнеземсодержащих материалов*

Сырьевые материалы	Химический состав, мас. %						
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	TiO_2	п.п.п.
Песок ташлинский	99,10	0,27	0,10	0,07	0,05	–	0,41
Песок туганский	98,15	0,67	0,09	0,07	0,02	0,06	0,94
Маршаллит	97,43	–	0,15	1,4	0,70	–	0,32

Стекловарение – сложный физико-химический процесс, протекающий при высоких температурах в движущейся среде переменного состава, который зависит от состава шихты, условий теплообмена, температуры и др. Процесс стекловарения условно разделяют на отдельные стадии: силикатообразование, стеклообразование, осветление, гомогенизация, охлаждение. Каждый микрообъем шихты проходит через эти стадии в процессе превращения в стекломассу.

На этапе силикатообразования протекают различные процессы физической и химической природы, такие как плавление компонентов, полиморфные превращения, твердофазные реакции, формирование силикатов и др. Скорость силикатообразования определяется температурным режимом, природой, дисперсностью и химической активностью компонентов шихты, в том числе кремнеземсодержащего.

Твердофазные реакции, имеющие место на стадии силикатообразования, в общем виде представлены следующими уравнениями:

$$Na_2Mg(CO_3)_2+2SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3+MgSiO_3+2CO_2$$

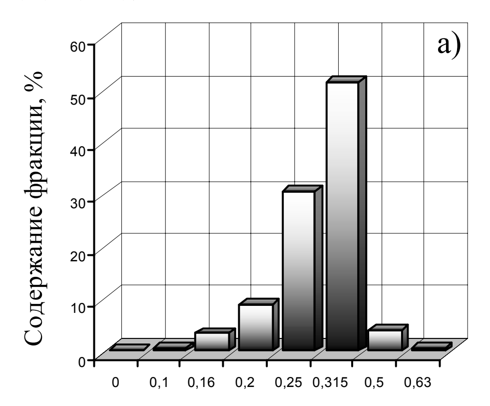
$$Na_2Ca(CO_3)_2+2SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3+CaSiO_3+2CO_2$$

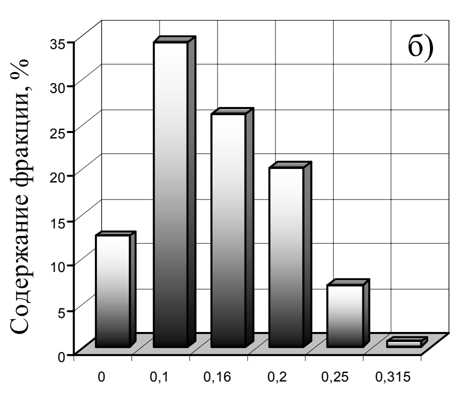
$$2CaCO_3+SiO_2 \rightarrow Ca_2SiO_4+2CO_2$$

$$Na_2CO_3+SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3+CO_2$$

Оценку химической активности шихт проводили по степени их превращения, которая с высокой точностью описывается величиной потерь массы, и расчету энергии активации [4].

Результаты дифференциально-термического анализа, полученные на дериватографе (Q-1500 D Paulik-Paulik-Erdey) в политермическом режиме (20...1000 °C), со скоростью нагрева 10 °C/мин, показали присутствие трех групп эндоэффектов. В области низких температур (до 150 °C) имеются эндоэффекты, связанные с удалением различных форм влаги. Вторая группа эффектов при температурах 538, 540, 560 и 751 °C соответствует процессам диссоциации карбоната магния, полиморфным превращениям кварца и началу твердофазных реакций с образованием двойных солей и различных силикатов. Третья группа эндоэффектов, соответствующая плавлению ряда эвтектик силикатов Ca, Mg и Na, наблюдалась для шихты с ташлинским песком при температуре 830 °C, для шихт с туганским песком и маршаллитом при 815, 812 °C соответственно.





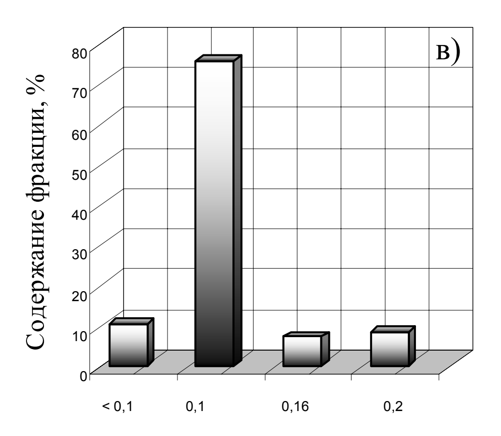
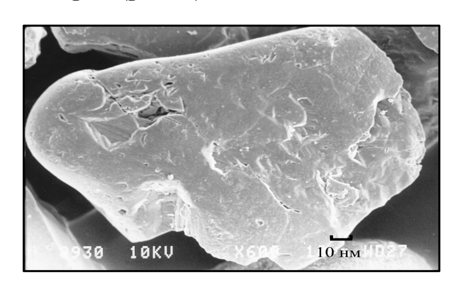


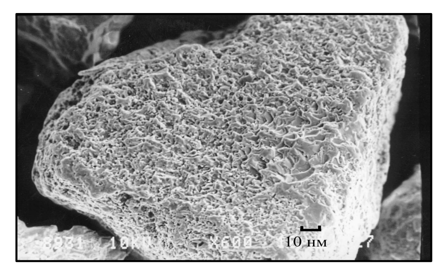
Рис. 1. *Гранулометрический состав песка: а) ташлинского, б) туганского, в) маршаллита*

Установлено, что на стадии силикатообразования потери массы шихты с использованием традиционного песка достигают 9 %, в то время как для шихт с туганским песком и маршаллитом потери

составляют 15 и 17 % соответственно. Различия в потерях массы обусловлены тонкодисперсным составом туганского песка и маршаллита (рис. 1), которые на 45 и 85 % (соответственно) состоят из фракции размером менее 0,16 мм. Значение удельной поверхности ташлинского песка составляет 1037 см^2/г, для туганского песка и маршаллита – 2000 и 3000 см^2/г соответственно. Кроме того, повышение химической активности шихт с использованием тонкодисперсных кремнеземсодержащих материалов обусловлено дефектностью структуры их зерен (рис. 2).



а



б

Рис. 2. *Электронно-микроскопические снимки: а) маршаллита; б) туганского песка*

Значения энергии активации проводили по известной методике в основе которой лежит уравнение Аррениуса.

$$K = A \cdot e^{-Ea/RT},$$

где K – константа скорости реакции; A – коэффициент пропорциональности; E_a – энергия активации; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Константу скорости реакции определяли аналитически из уравнения Гинстлинга-Броунштейна, которое достаточно точно описывает кинетику твердофазного процесса в изотермических условиях.

$$F_{гб} = 1 - 2/3G - (1-G)^{2/3} = K\tau,$$

где $F_{гб}$ – функция Гинстлинга-Броунштейна; G – доля вещества, вступившего в реакцию, τ – время реакции.

Энергию активации определяли по значениям K для различных температур:

$$\lg \frac{K_1}{K_2} = \frac{E_a}{2,3R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

На рис. 3 представлены кривые изменения степени превращения шихт при их нагревании в интервале 550...800 °C в зависимости от продолжительности процесса. Как видно, наименьшую степень превращения (65...68 %) на стадии силикатообразования имеет шихта на основе кварцевого песка ташлинского месторождения (рис. 3, *а*).

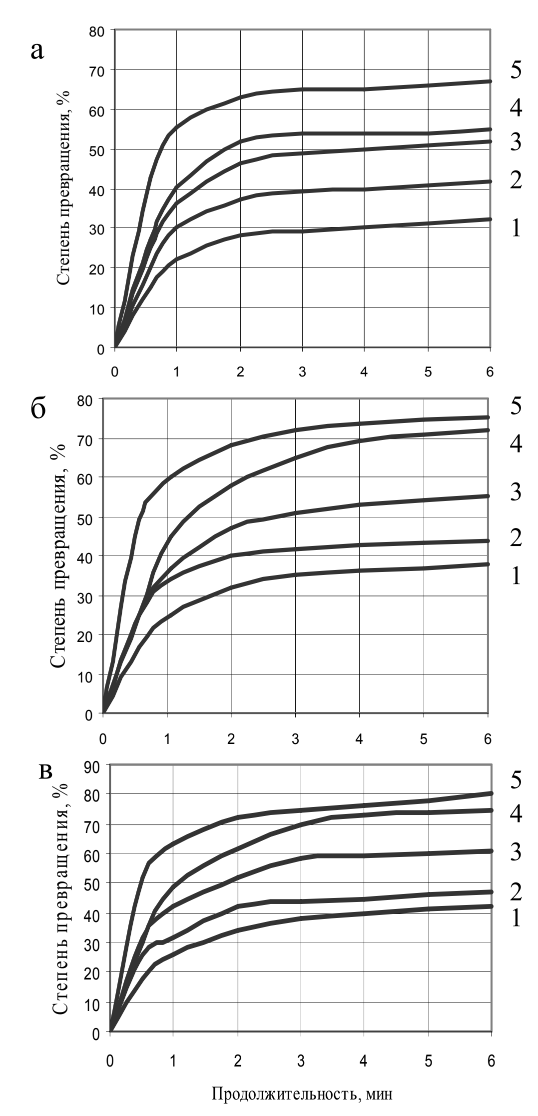


Рис. 3. *Изменение степени превращения при нагреве шихт на основе песка: а) ташлинского; б) туганского; в) маршаллита при температуре в °C: 1) 550; 2) 650; 3) 700; 4) 750; 5) 800*

Расчетные значения энергии активации составили 55,35 кДж/моль для шихты на ташлинском песке, для шихт на основе туганского песка и маршаллита – 53,66 и 45,23 кДж/моль соответственно. Более низкие значения энергии активации свидетельствует о возросшей скорости реакций силикатообразования в шихтах на основе некондиционных кремнеземсодержащих материалов.

Лимитирующей стадией стекловарения является стеклообразование, в процессе которого происходит растворение кварцевых зерен в силикатном расплаве и одновременное растворение силикатов. Для натрий-кальций-силикатного стекла данная стадия заканчивается обычно при температуре порядка 1200 °C, с получением прозрачной стекломас-

сы. Известно, что время растворения кварцевого зерна τ связано с его размером r зависимостью [5].

$$\tau = Br^3,$$

где B – коэффициент, зависящий от состава стекла.

Вероятно, что высокая степень дисперсности туганского песка и маршаллита будет способствовать росту скорости реакций стеклообразования. Однако данные материалы не соответствуют требованиям ГОСТ 22551-77 на кремнеземистое сырье из-за повышенного (в 1,5...2 раза) содержания тонкой фракции (менее 0,1 мм), что негативно влияет на процесс осветления стекломассы и качество стекла. Известно, что уплотнение позволяет улучшить технологические свойства дисперсных материалов и стекольных шихт, поэтому дальнейшие исследования проводили на уплотненных шихтах. Шихту на основе туганского песка уплотняли методом прессования на валковом прессе, шихту на маршаллите уплотняли гранулированием методом окатывания на тарельчатом грануляторе.

Лабораторные варки уплотненных стекольных шихт для производства тарного стекла с использованием некондиционных кремнеземсодержащих материалов проводили в корундовых тиглях емкостью 200 мл в малогабаритной электрической печи с силитовыми нагревателями и автоматическим регулированием температурного режима. Скорость подъема температуры составляла 250 град/ч, максимальная температура – 1450±10 °С, при выдержке 15 мин. Оценку скорости стеклообразования осуществляли по результатам рентгенофазового анализа проб стекла (дифрактометр ДРОН-3М в медном излучении).

В интервале температур 900...1200 °С осуществляли отбор проб стекла полученного из шихт на исследуемых кремнеземсодержащих материалов. О скорости процесса стеклообразования судили по изменению интенсивности максимумов отражения, соответствующих кварцу (4,23; 3,34; 1,815 Å). Как видно из рис. 4, для шихт с туганским и ташлинским песком, в интервале температур 900...1000 °С не наблюдается заметного различия интенсивности максимумов отражения кварца. Дальнейшее повышение температуры до 1200 °С приводит к количественному уменьшению кварца. Значения абсолютных интенсивностей максимумов отражения кварца уменьшаются приблизительно в 1,5 раза в пробах стекла, сваренных из шихты на основе туганского песка.

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 5) проб стекла из шихты на основе маршаллита, отобранных при температуре 1200 °С, показали, что при одновременном снижении интенсивности максимумов отражения, соответствующих кварцу, отмечается увеличение площади аморфного гало, т. е. рост химической активности шихты.

Таким образом, результаты проведенных лабораторных варок указывают на увеличение скорости реакций стеклообразования в случае использования некондиционных кремнеземсодержащих материалов, что обусловлено не только их тонкодисперсностью и особенностями строения зерен, но и тесным контактом реагирующих компонентов, который достигается при уплотнении.

Из полученной стекломассы были приготовлены стандартные образцы, визуальный осмотр которых показал наличие полного провара и осветления стекла. По результатам определения физико-химических свойств стекол (табл. 2) видно, что образцы, полученные из шихт на основе некондиционных кремнеземсодержащих материалов, по своим характеристикам соответствуют требованиям отраслевых стандартов, предъявляемых к тарному полубелому стеклу. Анализ спектров пропускания, проведенный с помощью спектрофотометра СФ-26, для образцов толщиной 3 мм, в области спектра 400...700 нм, показал, что стекла на исследуемых кремнеземсодержащих материалах имеют значения светопропускания на 1...3 % ниже по сравнению со стеклом сваренным из традиционного песка Ташлинского месторождения, что для тарного стекла не имеет принципиального значения.

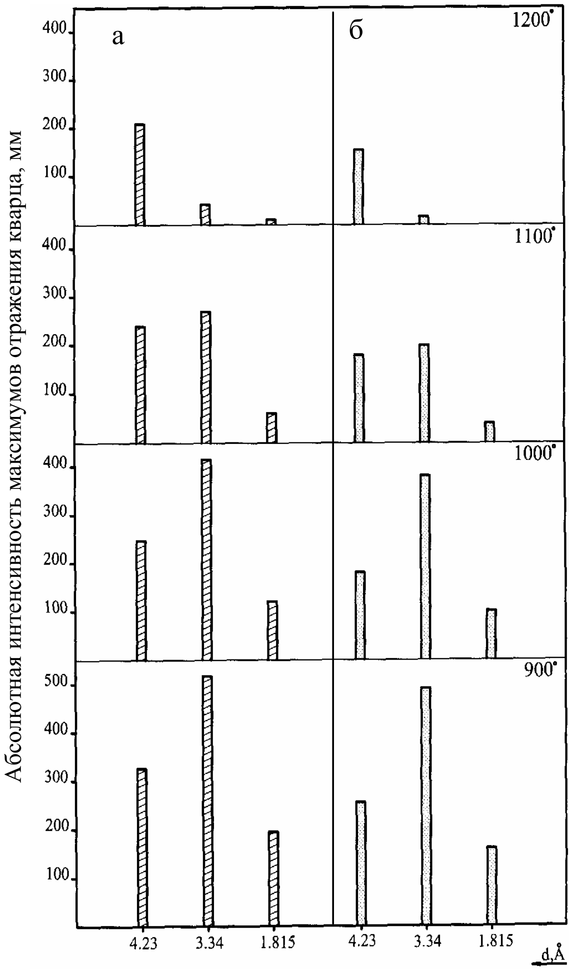


Рис. 4. *Изменение интенсивности максимумов отражения кварца в шихтах на основе песка: а) ташлинского; б) туганского*

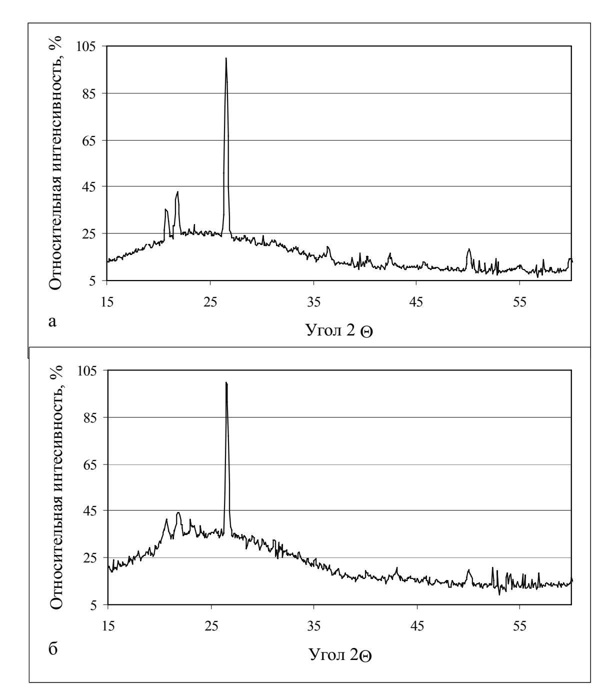


***Рис. 5**. Изменение интенсивности максимумов отражения кварца для шихт на основе: а) ташлинского песка; б) маршаллита*

***Таблица 2.** Свойства образцов стекла*

Стекло, полученное на основе	ТКЛТР ×10^7, град$^{-1}$ в интервале 20...400 °С	Плотность, г/см^3	Общее светопропускание образцов толщиной 3 мм в области 400...700 нм, %
Ташлинского песка	90,0	2,50	87
Туганского песка	91,0	2,52	85
Маршаллита	91,5	2,51	84
Требования ГОСТ 10117.1-2001	92	2,48...2,52	65

ТКЛТР – термический коэффициент линейного термического расширения

Результаты проведенных исследований показали, что замена традиционного кварцевого песка на туганский песок или маршаллит в составе шихт для производства тарного стекла приводит к увеличению скорости реакций силикато- и стеклообразования, обусловленной повышенной химической активностью шихт и позволяет получить качественное стекло. Эффективным способом подготовки шихты с использованием природных некондиционных тонкодисперсных кремнеземсодержащих материалов является их уплотнение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайцева М.И., Аткарская А.Б. Нетрадиционные сырьевые материалы и методы в стеклоделии // Стекло мира. – 2005. – № 5. – С. 60–67.
2. Крашенинникова Н.С., Казьмина О.В., Фролова И.В. Применение кварцевого концентрата в технологии листового стекла // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 120–122.
3. Крашенинникова Н.С., Казьмина О.В., Фролова И.В. Технологические особенности использования маршаллита в производстве тарного стекла // Стекло и керамика. – 2006. – № 2. – С. 11–13.
4. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
5. Крашенинникова Н.С., Фролова И.В., Казьмина О.В. Способ подготовки однородной стекольной шихты // Стекло и керамика. – 2004. – № 6. – С. 3–4.

Поступила 11.12.2006 г.